

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-204924

(43)Date of publication of application : 17.08.1989

(51)Int.Cl.

C08G 61/08
C08K 5/03
C08K 5/09
C08K 5/42
C08K 5/51
C08L 65/00
// (C08L 65/00
C08L 23:00)

(21)Application number : 63-028972

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 12.02.1988

(72)Inventor : HARA SHIGEYOSHI
NAKATANI UMEWAKA**(54) MOLDED ITEM OF CROSSLINKED POLYMER, PREPARATION THEREOF AND COMBINATION WITH REACTIVE SOLUTION****(57)Abstract:**

PURPOSE: To attempt to improve impact resistance and heat resistance and to decrease remaining monomer, by adding specified elastomer and compd. in carrying out simultaneously bulk-polymerization and molding of a metathesis-polymerizable monomer in a mold in the presence of a metathesis polymerization catalyst.

CONSTITUTION: In a molded item obtained by polymerizing a metathesis-polymerizable monomer (e.g., a cyclic olefin such as dicyclopentadiene) by using a metathesis polymerization catalyst such as a W-Al system, the title molded item is obtained by a solution containing a soluble elastomer wherein the content of repeating units having carbon-carbon double bonds is 10mol% or less based on the total repeating units (e.g., an ethylene-propylene rubber or an ethylene-propylene-diene terpolymer) and a remaining monomer decreasing agent forming a radical when reduced by oxidation-reduction reaction with a compound having a valence which is lower than the highest valence of a transition metal element in said catalyst (e.g., ω,ω' -dichlorodiphenylmethane).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平1-204924

⑤Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成1年(1989)8月17日
 C 08 G 61/08 NLH 2102-4 J
 C 08 K 5/03
 5/09
 5/42
 5/51
 C 08 L 65/00 LNY 2102-4 J
 //(C 08 L 65/00
 23:00)

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全14頁)

⑭発明の名称 架橋重合体成型物、その製造方法および反応性溶液の組合せ

⑯特 願 昭63-28972

⑰出 願 昭63(1988)2月12日

⑱発 明 者 原 重 義 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社生産技術研究所内
 ⑲発 明 者 中 谷 梅 若 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社生産技術研究所内
 ⑳出 願 人 帝 人 株 式 会 社 大阪府大阪市東区南本町1丁目11番地
 ㉑代 理 人 弁理士 前田 純博

明 細 書

1. 発明の名称

架橋重合体成型物、その製造方法および反応性溶液の組合せ

2. 特許請求の範囲

(1) メタセシス重合性モノマーを、メタセシス重合触媒系の共存下に重合と成型とを同時におこなって得られる重合体成型物において、主として炭化水素よりなりかつ主鎖又は側鎖に含有される炭素-炭素二重結合を有する繰返し単位が全繰返し単位中の10モル%以下である可溶性のエラストマー(I)と、メタセシス重合触媒系中の遷移金属元素の最高原子価よりも低位の原子価状態のものと酸化還元反応によって還元されてラジカルを形成しうる化合物(II)の各々を少なくとも一種添加して得られた重合体成型物。

(2) 該エラストマー(I)がエチレン-プロピレンゴムおよびエチレン-プロピレンジエンター

ポリマーゴムからなる群より選ばれた少なくとも一種のエラストマーである請求項1記載の重合体成型物。

(3) 該化合物(II)が α,α' -ジクロロジフェニルメタン、 $\alpha,\alpha',\alpha'',\alpha'''$ -テトラクロロ-1,4-ジベンジルベンゼン、 m -ビス(トリクロロメチル)ベンゼン、 p -ビス(トリクロロメチル)ベンゼン、イソフタル酸クロライド、オキシ塩化リン、ベンゼンスルホン酸クロライドからなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物である請求項1記載の重合体成型物。

(4) メタセシス重合性モノマーをメタセシス重合触媒系の共存下に重合と成型を同時におこなう重合体成型物の製造方法において、主として炭化水素よりなり、かつ、主鎖又は側鎖に含有される炭素-炭素二重結合を有する繰返し単位が全繰返し単位中の10モル%以下である可溶性のエラストマー(I)と、メタセシス重合触媒系中の遷移金属元素の最高原子価よりも低位の原子価状態のものと酸化還元反応によって還元さ

れてラジカルを形成しうる化合物(Ⅱ)の各々を少なくとも一種添加しておこなうことを特徴とする重合体成型物の製造方法。

(5) 該エラストマー(Ⅰ)がエチレン-プロピレンゴムおよびエチレン-プロピレンジエンターポリマーゴムからなる群より選ばれた少なくとも一種のエラストマーである請求項4記載の製造方法。

(6) 該化合物(Ⅱ)が W, W' -ジクロロジフェニルメタン、 W, W, W', W' -テトラクロロ-1,4-ジベンジルベンゼン、 m -ビス(トリクロロメチル)ベンゼン、 p -ビス(トリクロロメチル)ベンゼン、イソフタル酸クロライド、オキシ塩化リン、ベンゼンスルホン酸クロライドからなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物である請求項4記載の製造方法。

(7) a) メタセシス重合触媒系の触媒成分を含むメタセシス重合性モノマーの反応性溶液(溶液A)および

b) メタセシス重合触媒系の活性化成分を含む

ベンジルベンゼン、 m -ビス(トリクロロメチル)ベンゼン、 p -ビス(トリクロロメチル)ベンゼン、イソフタル酸クロライド、オキシ塩化リン、ベンゼンスルホン酸クロライドからなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物である請求項7記載の反応性溶液の組合せ。

3. 発明の詳細な説明

a. 産業上の利用分野

本発明は、メタセシス重合性モノマーをメタセシス重合触媒系の共存下成型鋳型内に流し込み、該型内でバルク重合と同時に成型を行う方法、それによって得られた重合体成型物およびそのための反応性溶液の組合せに関するものである。

更に詳しくは上記の技術において特定のエラストマーと特定の化合物を添加して、重合成型する事によって、耐衝撃性に優れ、かつ、残留モノマーの非常に少ない改良された重合体成型物に関するものである。

b. 従来技術

環状オレフィンがメタセシス重合触媒系によつ

メタセシス重合性モノマーの反応性溶液(溶液B)

より少なくともなる反応性溶液の組合せにおいて、これらの溶液A及び溶液Bの少なくとも一方に主として炭化水素よりなり、かつ主鎖及び側鎖に含有される炭素-炭素二重結合を有する繰返し単位が全繰返し単位中の10モル%以下である可溶性のエラストマー(Ⅰ)と、メタセシス重合触媒系中の遷移金属元素の最高原子価よりも低位の原子価状態のものと酸化還元反応によって還元されてラジカルを形成しうる化合物(Ⅱ)の各々を少なくとも一種含有せしめてなる反応性溶液の組合せ。

(8) 該エラストマー(Ⅰ)がエチレン-プロピレンゴムおよびエチレン-プロピレンジエンターポリマーゴムからなる群より選ばれた少なくとも一種のエラストマーである請求項7記載の反応性溶液の組合せ。

(9) 該化合物(Ⅱ)が W, W' -ジクロロジフェニルメタン、 W, W, W', W' -テトラクロロ-1,4-ジ

て開環し架橋重合体を与えることは公知である。

そこでジシクロペンタジエンのように安価に得られかつメタセシス重合性の基を2個有するモノマーを液状の状態で鋳型に流し込み、その型内でバルク重合せしめ、重合と同時に成型を一段で行う方法が提案された(例えば特開昭58-129013号公報参照)。

かかる方法によれば、安価な鋳型を用いて、大型の成型物が得られるため広範な用途に使用出来る可能性を有する。

しかしながら、実際にこれらの重合体成型物が高い実用性をもって使用されるためには大きな改良が必要であることが判ってきた。そのうち特に重要なものとして耐衝撃性の改良、耐熱性の改良及び残留モノマーによる成型物から発せられる臭の減少の三つをあげることが出来る。

先ず、耐衝撃性の改良であるが、前述の如き、大型の成形品には耐衝撃性が良好であることが要求される用途が多い。しかしながら、一般に前記の如きメタセシス重合性モノマー特に架橋性モノ

マーでは、この耐衝撃性が不足することが多い。その改善法として、モノマーに可溶性のゴムの共存下に、重合体成型物を形成させる方法や、可塑性剤を加える方法が提案されている。可塑性剤を加える方法は一般に加えた可塑性剤のブルーミングの問題などがあり、充分な方法とは言い難いのにに対し、ゴムを添加する方法は少量の添加でもかなり大きな効果が認められ、有効な方法といえる。かかる、ゴム或はエラストマーとして一般に炭化水素のゴム、例えば、ポリシス-1,4-ブタジエンゴム(DR)、ポリスチレン-ブタジエンゴム(SBR)、ポリシス-1,4-イソブレンゴム(IR)、ポリエチレンプロピレンゴム(EPR)、ポリエチレン-プロピレン-ジエンターポリマーゴム(EPDM)、ポリイソブチレンゴム(IIR)等が、使用しやすいことが判ってきている。

一方、かかる重合成型物の場合、その重合反応の特性上、どうしても未反応モノマーが残留してしまうことになる。

かかる残留モノマーは、例えばモノマーがジシ

クロペンタジエン(DCP)の場合は、DCP及びこれが解離したシクロペンタジエンとなるがこれらを含めてかかるメタセシス重合性モノマー類は一般に、特有の強い、しかも不快な臭いを有している場合が多いために成型物が、かかる臭いを発することが、商品としての成型物の大きな問題になる訳である。

さらに、残留モノマーが多いと、その可塑性作用によって、熱変形温度(HDT)等で表わされる耐熱性が損われることが判った。しかも、かかる触媒を含有する反応性溶液は保存中に重合活性が落ちる場合がありその場合やまた、後述する如く反応性溶液の混合比が、ずれた場合等で、残留モノマーが増加する場合がよくありその場合には、臭だけではなく、耐熱性が損われるのは上記の通りである。そこで、かかる重合体成型物の製造にあたって残留モノマーを出来るだけ少なくすることは、臭の改良と耐熱性の改良の両方に効果があることになる。

かかる残留モノマーの減少方法として、米国特

許第 4,481,344号明細書には、トリハロゲン化メチル基を有する炭化水素化合物や、β位の二重結合によって活性化されたハロゲン原子を有する炭化水素化合物を添加する方法が開示されている。

かかる化合物のモノマー減少の作用機構としては、未だ明確にはなっていないが、メタセシス重合開始以前の反応性溶液中に含有されている場合には、何ら作用を及ぼさないようであり、従って、重合反応開始後、或は終了後の触媒系と反応することによってその作用が開始されるものと考えられる。

この場合、本発明者は、メタセシス重合触媒の活性中心元素である遷移金属イオン、例えばタングステンのその最高原子価から、活性剤として用いられたアルキルアルミ等の作用により還元され、それより低い原子価になっているものと該化合物が酸化還元系を形成し、遷移金属イオンを酸化するとともにハライドイオンの引抜きにより自体は還元されラジカルを発生させると考えたものである。かかる酸化された金属イオンが、生成したラ

ジカルかのいずれかの作用により残留モノマーが、さらに反応して減少すると考え、上記の如きハロゲン化炭化水素以外にも、その可能性のある化合物、例えば、カルボン酸ハライド、ハロゲン化されたケイ素、リン、硫黄等の化合物についても、同様な効果がありうることを確認出来たものである。

ところで、これらの残留モノマー減少剤を添加し、かつ、エラストマーを添加した該重合体成型物においては、残留モノマーの減少とともに、耐熱性の向上も認められる。

c. 発明の構成

従って、上記二つの添加剤によって前述した重要な三つの改良課題、即ち、耐衝撃性野改良、耐熱性の改良及び残留モノマーの減少が、突現出来る可能性がでてきたことになる。ところが、この二つの添加剤の間に相互作用があり、その効果が減殺される場合があることが判ってきたものである。

即ち、上記の如き、モノマー減少剤を残留モノ

マーを充分減少させる量を用いると、耐衝撃性が損われることがあることが判ってきたものである。そこで本発明者は、更に詳細に、この現象を調べた所、用いるエラストマーを特定のものを選択すれば、モノマー減少剤による耐衝撃性の低下が実質的に起らないことを見出し得て、本発明に到達したものである。即、本発明は、

(1) メタセシス重合性モノマーを、メタセシス重合性触媒系の共存下に重合と成型とを同時におこなって得られる重合体成型物において、主として炭化水素よりなりかつ、主鎖又は側鎖に含有される炭素-炭素二重結合を有する繰返し単位が全繰返し単位中の10モル%以下である可溶性のエラストマー(I)と、メタセシス重合性触媒系中の遷移金属元素の最高原子価よりも低位の原子価状態のものと酸化還元反応によって還元されてラジカルを形成しうる化合物(II)の各々を少なくとも一種添加して得られた重合体成型物。

(2) メタセシス重合性モノマーを、メタセシス重

合触媒系中に含有される炭素-炭素二重結合を有する繰返し単位が全繰返し単位中の10モル%以下である可溶性のエラストマー(I)と、メタセシス重合性触媒系中の遷移金属元素の最高原子価よりも低位の原子価状態のものと酸化還元反応によって還元されてラジカルを形成しうる化合物(II)の各々を少なくとも一種含有せしめてなる反応性溶液の組合せである。(但し、上記のエラストマー中の二重結合としては芳香族基中の共役二重結合は含まないものとする。)

炭化水素系のエラストマーは不飽和系と飽和系の二つに大別されることが知られている。即ち前者はブタジエン、イソブレン等の共役ジエンを主モノマーとして用いるものであってエラストマーを構成する繰返し単位の大半、少なくとも50モル%以上に、炭素-炭素二重結合が残存することになる。かかるグループに属するエラストマーとして、ポリ-1,4-シスブタジエン、ポリ-1,4-シスイソブレン、天然ゴム、ポリスチレン-ブタジエン共重合エラストマー、ポリスチレン-

合触媒系の共存下に重合と成型とを同時におこなう重合体成型物の製造方法において、主として炭化水素よりなり、かつ、主鎖又は側鎖に含有される炭素-炭素二重結合を有する繰返し単位が全繰返し単位中の10モル%以下である可溶性のエラストマー(I)と、メタセシス重合性触媒系中の遷移金属元素の最高原子価よりも低位の原子価状態のものと酸化還元反応によって還元されてラジカルを形成しうる化合物(II)の各々を少なくとも一種添加しておこなうことを特徴とする重合体成型物の製造方法。

(3) a) メタセシス重合性触媒の触媒成分を含むメタセシス重合性モノマーの反応性溶液(溶液A)および

b) メタセシス重合性触媒系の活性化成分を含むメタセシス重合性モノマーの反応性溶液(溶液B)

より少なくともなる反応性溶液の組合せにおいて、これらの溶液A及び溶液Bの少なくとも一方に主として炭化水素よりなり、かつ主鎖及び

イソブレン共重合エラストマー等をあげることが出来る。

一方、飽和系の場合は、共役ジエンの代りに α -オレフィンを主モノマーとして得られるものであって、原則として主繰返し単位中に、炭素-炭素二重結合を有していないものである。ただ、飽和系のゴムにおいても、完全に不飽和結合を繰返し単位中に有しないと、過酸化剤等の強力な加硫剤によってしか加硫出来なくなるために加硫のために、少量の不飽和結合を繰返し単位中に有するように共役ジエン、非共役ジエン等を共重合せしめたものが用いられている。

かかる加硫のための不飽和結合の導入は、一般に全繰返し単位中の10モル%以下となっている。

かかる飽和ゴムとして α -オレフィンモノマーのみからなるものとしてエチレン-プロピレンゴム(EPR)、エチレン-ブチレンゴム(EBR)等をあげることが出来る。少量のジエンを共重合成分として含有するものとして、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマーゴム(EPDM)、

エチレン-ブチレン-ジエンターポリマーゴム (EBDM)、イソブチレンゴム (IIR) [一般にイソブレンを少量共重合している] 等をあげることが出来る。

本発明者は、詳細な検討の結果、後者の飽和系ゴムの場合において、上記の如き耐衝撃性の低下が起こらないことを見出したものである。

かかる本発明に用いられるエラストマー (I) として、先ず、エチレン-プロピレンゴム (EPR)、エチレン-プロピレンジエンターポリマーゴム (EPDM) をあげることが出来る。

EPR、EPDMともに市販のものをそのまま用いることが可能であるが、本発明の目的からは、用いられるメタセシス重合性モノマー類に対して、反応性溶液として使用される場合に不都合がない程度に溶解されることが要求される。

かかるEPR、EPDMにおいては、エチレン含量50~90モル%が用いられ特に60~85モル%のものが好ましい。EPDMに用いられる非共役ジエンとしては、一般にエチリデンノルボルネン

(ENB) 又はジシクロペンタジエン (DCP) が用いられる。かかる非共役ジエン類は、全繰返し単位中の10モル%以下、より好ましくは、6~1モル%の範囲が用いられる。

EPRやEPDMと同様にプロピレンをブチレンにかえたEBR、EBDMも同様に用いることが出来る。

プロピレンにかえてブチレンを用いる理由はよりエチレン含量をあげても、結晶化が出て、ゴム弾性が損なわれないようにすることを目的として用いられるもので、EPRやEPDMと同様のエチレン含量、非共役ジエン含量で用いられるが特に高エチレン含量、即ち75~95モル%の範囲より好ましくは、80~90モル%の範囲が用いられる。

本発明で、用いられる飽和系エラストマーとしては、上記以外にポリイソブチレンゴムを用いることが出来るのは前述の通りである。ただ、IIRはその気体透過性の低さからチューブ用として賞用されているが、耐衝撃性を増す目的に用いた場合の効果がそれ程大きくないことを留意してお

く必要がある。

本発明における飽和系エラストマーの特別な例として前述の如き、ポリスチレン-イソブレン共重合ゴムや、ポリスチレン-ブタジエン共重合ゴムを水添し、芳香環を除いた二重結合の残存量が前記の如き飽和系ゴムの定数に適合するようになったものは、これに包含することが出来る。

上記の如き飽和系エラストマー (又はゴム) (I) の好適な添加量については、二つの因子によって決められる。

即ち、得られた成型物の耐衝撃性の改良と反応性溶液の粘度の二つの因子である。

即ち、エラストマー (I) の添加量は先ず所期の目的である樹脂成型物の耐衝撃性の改良に充分効果のありうる量が必要である。但し、一般には耐衝撃性の増加とともに、剛性が落ちる可能性があるため、本樹脂の使用目的に応じた剛性の維持出来る範囲にとめなければならない。

一方、粘度の面においては、かかる反応性溶液をいかなる成型法によって成型するかによって異

ってくるが、例えば、最も効率のよい反応射出成型法を用いる場合、衝突混合によって効率のよい混合が行われるとともに、かかる混合された反応性溶液が型内に流入する場合、層流状態で入らないと、泡をかみ込み成型物内に泡が多く残ることになる。後者の要件を満足するためには、レイノルズ数によって解析される如く、一定以上の粘度が必要であり、一方、前者の要件からは、あまり粘度が高いと衝突混合に必要なエネルギーが大きくなり、従って射出圧をたかくしなくてはならなくなり機械的に問題が生じることになる。

かかる両方の要件を満足しうる粘度は一般には、200~1000cps ぐらいのより好ましくは250~500cpsの範囲となる。従って、かかる粘度を与え、かつ耐衝撃性を充分改良しうる量、添加出来る分子量のエラストマー (I) を選択して、用いればよいことになる。エラストマー (I) の分子量は熔融粘度の一種であるムーニー粘度をパラメーターとして表記される場合が多いが、100℃測定において、5~20の範囲のものが用いられる。また、

添加量については反応性溶液中に1～15重量%、より好ましくは3～10重量%の範囲が用いられる。

かかるエラストマー(I)は、反応性溶液(A)及び(B)に一般に溶解して用いられる。従って前述の如く、上記の如き使用条件下で、メタセシス重合性モノマーを主とする溶液に実質的に溶解する必要がある。

実質的にとは、上記の反応性溶液を成型するにあたって、衝突混合や型内への流入にあたって、不都合の生じない程度に流動性を維持出来るように、溶解することを意味する。

かかるエラストマー(I)は、反応性溶液(A)又は(B)の少なくとも一方に溶解する訳であるが、一般に反応射出成型に用いる場合衝突混合する二つの液は粘度が同じ方が混合効率が良いことが知られており、両方の反応性溶液に、ほぼ等しい粘度、溶解して用いるのが好ましい。

一方、本発明におけるもう一つの必須成分である、残留モノマー減少剤(II)の好適な例としてハロゲンと炭素、硫黄、リン、ケイ素との結合を

少なくとも1つ有し、かつこの約分が、ハロゲンと結合している元素に対する置換基によって活性化されているものをあげることが出来る。

ハロゲンと炭素の結合を有している化合物としては前述の如くハロゲンと結合している炭素が α 位の二重結合によって活性化しているものが好ましく、好適な例としては、トリクロロメチルベンゼン、 w, w' -ジクロロジフェニルメタン、 m -又は p -ビス(トリクロロメチル)ベンゼン、 w, w', w' -テトラクロロ-1,4-ジベンジルベンゼン、 w -クロロジフェニルメタン、 w -クロロトリフェニルメタン、ベンジルクロライド、 m -又は p -キシリレンジクロライド、トリクロロ酢酸エチル等をあげることが出来る。

ハロゲン-炭素結合を有する好適なもう1つの群としては、カルボン酸ハライド類をあげることが出来るが、好適な例としては、テレフタル酸クロライド、イソフタル酸クロライド、 o -フタル酸クロライド、トリメシン酸クロライド等をあげることが出来る。

ハロゲンとケイ素の結合を有している化合物としては、炭素の場合と同様の α 位の二重結合によって活性化しているものが好ましく、トリクロロシリルベンゼン、ジフェニルジクロロシラン、 p -ビス(トリクロロシリル)-ベンゼン、ビニール-トリクロロシラン等をあげることが出来る。

ハロゲンとリンの結合を有している化合物としては、オキシ塩化リン、ベンゼンホスホン酸ジクロライド等をあげることが出来る。

また、ハロゲンと硫黄の結合を有している化合物としては、ベンゼンスルホン酸クロライド、トルエンスルホン酸クロライド等入手しやすい化合物としてあげることが出来る。これらのハロゲン含有残留モノマー減少剤としては、カルボン酸無水物をあげることが出来る。かかる例としては安息香酸無水物をあげることが出来る。

かかる残留モノマー減少剤(II)は、メタセシス重合触媒の主触媒の遷移金属元素イオンとの相互作用によって作用すると考えられており、従って、この遷移金属含有モル濃度を基準として添加

量を決めるのが考え易い。この場合、残留モノマー減少剤(II)に遷移金属元素イオンと作用する基が、2個以上有する時は、2つが別々に作用しうると考え、使用モル量を官能基数で除した使用当量を基準に考えることになる。

かかる使用当量で、遷移金属の使用モル数に対して、一般に0.2～4倍量より好ましくは、0.5～1.5倍量の付近が用いられる。

かかる化合物は、反応溶液(A)の側に添加するのが好ましい。

かかる(I)及び(II)の好適量の使用によって、メタセシス重合性モノマーとしてDCPを用い、タングステン系とアルミニウム系よりなるメタセシス触媒系を用いた架橋重合体成型物において3mm厚のブランクを用いて、ノッチ付アイゾットが、40kg/cm²/cm²～55kg/cm²/cm²、熱変形温度(18.5kg/cm²荷重)で95～105℃残留モノマー1.0%以下のものが得られるようになる。

同様の条件で、(I)及び(II)を全く添加しない場合には、同じ条件でのノッチ付アイゾット

が、5~10kg/cm²熱変形温度が90℃前後、残留モノマーが2~3.5%付近のものしか得られないことを考慮するとその効果の顕著なことが実感出来ると考える。

一方、上述した如きエラストマー(I)と残留モノマー減少剤(II)とともに、成型物を形成するために用いられるメタセシス重合性モノマーとしては、メタセシス重合によってバルク重合して成型物を与え得るものなど、いかなるものでも差支えないが一般にメタセシス重合性シクロアルケン基を1~4個含有するものが用いられる。特にノルボルネン型の結合を有するものが好ましい。特に炭化水素系のものが好ましく、具体例としては、ジシクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエン、シクロペンタジエン-メチルシクロペンタジエン共二量体、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、ノルボルネン、5-シクロヘキセニルノルボルネン、1,4-メタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-

オクタヒドロナフタレン、6-エチリデン-1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,7,8,8a-ヘプタヒドロナフタレン、1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,8,8a-ヘキサヒドロナフタレン、トリシクロ[8,2,1,0]トリデカ-5,11-ジエン、ノルボルナジエン、5-フェニルノルボルネン、エチレンビス(5-ノルボルネン)などをあげることができる。観中特にジシクロペンタジエン或いはそれを50%以上より好ましくは70%以上含有するモノマー混合物が好ましい。

また必要に応じて酸素、窒素などの異種元素を有する極性基を含むメタセシス重合性モノマーも用いることができる。かようなメタセシス重合性モノマーもノルボルネン構造単位を有するものが好ましくかつ極性基としては、エステル基、エーテル基、シアノ基或いはN-置換イミド基などがこのしい。

かかる極性基はルイスベースとして、メタセシス重合反応の開始を調節する作用を有しており、また生成した重合体成型物中に極性基を導入しう

る効果もあるので、それらの作用の必要性に応じて好適に用いられる。

かかる極性モノマーとしては、(5-ノルボルネニル)メチル-フェニルエーテル、ビス[(5-ノルボルネニル)メチル]エーテル、5-メトキシカルボニルノルボルネン、5-メトキシカルボニル-5-メチル-ノルボルネン、5[(2-エチルヘキシロキシ)カルボニル]ノルボルネン、エチレン-ビス(5-ノルボルネンカルボキシレート)、5-シアノノルボルネン、6-シアノ-1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、N-ブチルナディク酸イミド、5-(4-ビリジル)-ノルボルネンなどを挙げることが出来る。

また、難燃製や軟化温度の向上のために含ハロゲン・メタセシス重合性モノマーも用いることが出来る。かかるモノマーの具体例としては、5-クロロノルボルネン、5-ブromoノルボルネン、5,5,6-トリクロロノルボルネン、5,5,6,6-テトラクロロノルボルネン、5,6-ジブromoノルボ

ルネン、5-(2,4-ジブromoフェニル)ノルボルネンなどを挙げることが出来る。

上述した如きメタセシス重合性モノマーはすべてメタセシス重合触媒を阻害する不純物の含有量は極力小さいものが好ましい。

本発明で重合体成型物を得るのに用いられるメタセシス重合触媒系は、知られているように一般に触媒成分と活性化剤成分の二成分からなる。

しかしながら、メタセシス重合反応は、一般に発熱反応であり、一旦重合が開始されると、系がさらに加熱され反応が加速されることになる。

そこで前述の如く、モノマーと触媒成分より主としてなる溶液(溶液A)と、モノマーと活性化剤成分より主としてなる溶液(溶液B)との二つの溶液を予め調製しておき、衝突混合(RIM方式)やスタティックミキサーなどの手段によって急速混合し直ちに鋳型に注入し、賦形した後、型内で硬化させる方法が好適に使用出来る。その場合、モノマーの組成は、両液で同じであることは必要でなく、モノマーの機能によって任意に変更

することが出来る。また前記の如く、エラストマー(I)の添加量を両液によって変えることもできるが、一般に反応射出成型法においては、両液の粘度が等しい方がミキシングが効果的に行われるのでその方がより好ましい。

もう一つの重合体成型物を得る方法として、前述の如くメタセシス重合の開始を遅延する調節剤として働くルイスベース、或いはかかるルイスベースを有するメタセシス重合モノマーを加えて、重合開始を遅延し、予め生成したプレミックスを型内に流入する方法もとることが出来る。この場合は型内にガラス繊維マットなどを予め付置しておくことにより、繊維強化成型物を得るのに有利である。

メタセシス重合触媒系における触媒成分としてはタングステン、レニウム、タンタル、モリブデンなどのハライドなどの塩類が用いられるが、特にタングステン化合物が好ましい。かかるタングステン化合物としては、タングステンハライド、タングステンオキシハライドなどが好ましくより

具体的には、タングステンヘキサクロライド、タングステンオキシクロライドなどが好ましい。また、有機アンモニウムタングステン酸塩またはモリブデン酸塩なども用いることが出来る。かかるタングステン化合物は、直接モノマーに添加すると、直ちにカチオン重合を開始することが判っており好ましくない。従ってかかるタングステン化合物は不活性溶媒例えばベンゼン、トルエン、クロロベンゼン等に予め懸濁し、少量のアルコール系化合物またはフェノール系化合物を添加することによって可溶化させて使用するのが好ましい。

さらに、上述した如き、好ましくない重合を予防するためにタングステン化合物1モルに対し、約1~5モルのルイス塩基またはキレート化剤を添加することが好ましい。かかる添加剤としてはアセチルアセトン、アセト酢酸アルキルエステル類、テトラヒドロフラン、ベンゾニトリルなどを挙げることができる。本発明で用いられる共重合用極性モノマーは、前述の如く、そのものがルイス塩基である場合があり、上記の如き化合物を特

に加えなくてもその作用を有している場合もある。

かくして、触媒成分を含むモノマー溶液(溶液A)は、実用上充分な安定性を有することになる。

一方メタセシス重合触媒系における活性化剤成分は、周期律表第I~第VIII族の金属のアルキル化合物を中心とする有機金属化合物、特にテトラアルキルスズ、アルキルアルミニウム化合物、アルキルアルミニウムハライド化合物が好ましく、具体的には、塩化ジエチルアルミニウム、ジ塩化エチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ジオクチルアルミニウムアイオダイド、テトラブチル錫などを挙げることができる。これら活性化剤成分としての有機金属化合物を、原料単量体に溶解することにより、もう一方の溶液(溶液Bに相当する)が形成される。

本発明においては、基本的に前記溶液Aおよび溶液Bを混合することによって、架橋重合体成型物を得ることができるが、上記組成のままでは、重合反応が非常に遅く開始されるので、成形用鋳型に充分流れ込まない間に硬化が起ることがあり、

度々問題となる場合が多く、そのために前述の如く活性調節剤を用いることが好ましい。

かかる調節剤としては、ルイス塩基類が一般に用いられ、就中エーテル類、エステル類、ニトリル類などが用いられる。具体例としては安息香酸エチル、ブチルエーテル、ジグリムなどをあげることが出来る。かかる調節剤は一般的に、有機金属化合物の活性化剤の成分の溶液の隅に添加して用いられる。前述と同様にルイスベース基を有する共重合モノマーを使用する場合には、それに調節剤の役目をかねさせることが出来る。

メタセシス重合触媒系の使用量は例えば触媒成分としてタングステン化合物を用いる場合は、上記原料単量体に対するタングステン化合物の比率は、モル基準で、約1000対1~15000対1、好ましくは2000対1の付近でありまた、活性化剤成分はアルキルアルミニウム類を用いる場合には、上記原料単量体に対するアルミニウム化合物の比率は、モル基準で約100対1~約2000対1、好ましくは約200対1~約500対1の付近が用いられ

る。更に上述した如き、マスク剤や調節剤については、実験によって上記触媒系の使用量に応じて、適宜、調節して用いることが出来る。

本発明による重合体成型物には、実用に当って、その特性を改良または維持するために、さらに各種添加剤を配合することができる。かかる添加剤としては、充填材、含量、酸化防止剤、光安定剤、熱硬化剤、高分子改良剤などがある。このような添加剤は、本発明の重合体が形成されて後は添加することが不可能であるから、添加する場合には予め前記した原料溶液に添加しておく必要がある。

その最も容易な方法としては、前記溶液Aおよび溶液Bのいずれか又は両方に前もって添加しておく方法をあげることが出来るが、その場合、その液中の反応性の強い触媒成分や、活性化剤成分と実用上さしつかえある程度には反応せず、かつ重合を阻害しないものでなくてはならない。どうしても、その反応がさげえないが共存しても、重合は実質的に阻害しないもの場合は、単量体と混合して、第三液を調整し、重合直前に、混合使

用することも出来る。また、固体の充填剤の場合であって、両成分が混合されて、重合反応を開始する直前あるいは重合をしながら、その空隙を十分にうずめ得る形状のものについては、成形用モールド中に、充填しておくことも可能である。

添加剤としての補強材又は充填剤は、曲げモジュラスを向上するのに効果がある。かかるものとしてはガラス繊維、雲母、カーボンブラック、ウオラストナイトなどをあげることが出来る。これらを、いわゆるシラングラブナーなどによって表面処理したものも好適に使用できる。

また、本発明の架橋重合体成型物は、酸化防止剤を添加しておくことが好ましく、そのためフェノール系又はアミン系の酸化防止剤を予め溶液に加えておくことが望ましい。これら酸化防止剤の具体例としては、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、テトラキス〔メチレン(3,5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシシナメート)〕メタンなどがあげられる。

本発明においては、前述の如き特定のエラストマーを用いることを必須とするが、それに加えて、必要に応じて他のポリマーを反応溶液に添加して溶解又は懸濁して用いることが出来る。

本発明の重合体成型物は、前記した如く、重合と成型とを同時に行うことによって製造される。

かかる成型法としては前述の如く、触媒系とモノマー混合物を前もって、混合したプレミックスを型の中に流入せしめる方式、触媒系を2つに分けた溶液Aと溶液Bをヘッド部で衝突混合せしめてそのまま型に流し込むRIM方式をとることが出来る。いずれの場合も鋳型(モールド)への注入圧力は比較的低下であることができ、従って安価な鋳型を使用することが可能である。

また、型内の重合反応が開始されると反応熱によって型内の温度は急速に上昇し、短時間に重合反応が終了する。ポリウレタン-RIMの場合と異なり、モールドから脱模は容易であり、特別の脱型剤を必要としない場合が多い。

成型物は、表面に酸化層が出来ることによりエ

ボキシやポリウレタン等の一般に使用される塗料への付着性は良好である。

かくして得られた成型物は、従来のものに比して、耐熱性が改良されており、自動車等を含めた各種運搬機器の部材、電気、電子機器のハウジングなど、大型の成型物を中心に広範な用途に使用出来る。

以下に実施例を掲げて本発明を詳述する。なお実施例は説明のためであってそれに限定するものではない。

実施例1～21、比較例1～21

(1) 触媒濃縮液調製

19.8 kg (50モル)の六塩化タングステンを窒素気流下に脱水トルエン90 l中に分散し、その中へ、0.925 kg (12.5モル)のtert-ブタノールを5 lの脱水トルエン中に溶解した溶液を添加、窒素気流下に3時間攪拌した。その混合物中へさらに、ノニルフェノール11.05 kg (50モル)を5 lの脱水トルエンに溶解した溶液を添加3

時間攪拌した。その中へ、アセチルアセトンを10kg (100 モル)、滴下し、さらに一昼夜攪拌を継続する。これらの間に発生する塩化水素は、窒素とともに系外にとり出し、苛性ソーダ水溶液によって中和して、廃棄する。

そこで、一部随伴して減じたトルエンを補充して、0.5 M タングステン酸媒濃縮液を調製した。

(d) 活性化剤濃縮液調製

5.7 kg のジ-n-オクチルアルミニウムアイダイド、13.42 kg のトリ-n-オクチルアルミニウムと13.42 kg のジグリムの混合物を全体が100 l になるように精製ジシクロペンタジエンを加えて、1.0 M アルミ活性化剤濃縮液を調製した。

(e) 反応性溶液(A)の調製

所定量の市販の組成の明確なエラストマーを溶解した所定の組成を有するメタセシス重合性モノマー溶液964.8 部と触媒濃縮液15.4部、酸化安定剤として、Ethanox 702(エチル社製) 20

部を窒素気流下に混合し、反応性溶液(A)を各30kg 調製した。

(f) 反応性溶液(B)の調製

所定量の市販の組成の明確なエラストマーを溶解した所定の組成を有するメタセシス重合性モノマー溶液978.5 部と活性化剤濃縮液21.5部を窒素気流下に混合し、反応性溶液(B)を各30 kg 調製した。

モノマー減少剤は、特に断らない限りは、反応性溶液(A)に、所定量を添加して成型に用いた。

(g) 重合体成型物の調製

新潟鉄工機製のランス型の反応射出成型機を用い、混合圧60kg/cm²反応性溶液AおよびBを等量ずつ射出量、合計量約400 g/秒で、50cm×50cm×3 mmのキャビティを有し型表面を70~90℃に保持した平板用金型内に、充填し、反応硬化させ約3 mm厚の樹脂成型物を得た。

この板状成型物を用いて、荷重18.5kg/cm²下での熱変形温度(HDT)、DMAによる二次転位

点(Tg)常温から低温でのノッチ付アイゾット、曲げモジュラス、曲げ弾性率及びトルエンで成型物を抽出し、抽出分中の残留モノマーをガスクロマトグラフで定量し、エラストマー(I)と残留モノマー減少剤(II)の添加効果を明確にするべく比較例との比較をおこなった。

表1では、実施例、比較例に用いたエラストマーの種類、組成及び反応性溶液の調製に用いたエラストマーを溶解したモノマー溶液中のエラストマーの濃度を併記した。

表2にはモノマー減少剤の添加量及びモノマーの組成とともに成型物の性能を表記した。なお、ここで用いた反応性溶液A、Bはいずれも、30℃で測定した粘度は300~400cpsの範囲に入っていた。

表 1 使用エラストマー一覧表

エラストマー 表示記号	SBR-1	SBR-2	BR-1	EP-1	EP-2	EP-3
種 類	SBR	SBR	BR	EPDM	EPDM	EPDM
組 成	ブタジエン 95モル% スチレン 5モル%	” ”	シス-1,4- 結合 94モル%	エチレン 70モル% ENB(沃素価22) 残余 プロピレン	エチレン 60モル% ENB(沃素価28) 残余 プロピレン	エチレン 70モル% NBB(沃素価12) 残余 プロピレン
ムーニー粘度 (100℃)	35	40	33	65	45	38
使用エラスト マー濃度	6.0	4.4	4.4	4.0	5.0	4.2

EP-4	EP-5	EP-6	EP-7	EB-1	EB-2	EB-3
EPDM	EPDM	EPR	EPR			
エチレン 70モル% ENB(沃素価15) 残余 プロピレン	エチレン 70モル% DCP(沃素価10) 残余 プロピレン	エチレン 80モル% プロピレン 20モル%	エチレン 60モル% プロピレン 40モル%	エチレン 90モル% EMB 5モル% n-ブチレン 5モル%	エチレン 80モル% DCP 3モル% n-ブチレン 17モル%	エチレン 90モル% DCP 3モル% n-ブチレン 7モル%
47	28	—	40	20	20	20
3.7	5.1	3.8	3.5	6.8	6.9	7.3

表 2 (1)

実施例 比較例	番号	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 7	比較例 8
使用エラストマー		SBR-1	"	"	"	"	EP-1	"	"	"	"	SBR-2	"
使用モノマー減少剤化合物 (1)		—	DCDPH ⁽²⁾	"	"	"	—	DCDPH	"	"	"	—	DCDPH
使用量 (モル/wモル)		0	0.5	1.0	2.0	4.0	0	0.5	1.0	2.0	4.0	0	1.0
HDT (°C)		91	92	93	86	82	103	105	106	106	103	95	94
Tg (DMA) (°C)		135	138	137	127	122	154	156	157	157	156	147	145
ノッチ付アイゾット kg/cm ²													
23°C		45	39	31	11	5	50	50	51	53	65	45	41
0°C		39	28	25	10	3	40	42	43	48	60	36	14
-30°C		32	24	20	7	3	29	30	30	25	15	27	10
曲げモジュラス (kg/cm ²)		16900	16800	16800	18500	19600	17700	17800	17100	17600	16900	17300	1800
曲げ強度 (kg/cm ²)		637	642	602	731	790	656	670	644	680	670	704	724
残留モノマー (%)		2.2	1.6	1.3	1.0	0.8	1.3	0.96	0.90	0.7	0.9	1.8	1.0
使用モノマー		DCP	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"

(1) A液中のタングステンモル濃度に対するモル濃度の倍数で表示

(2) w,w-ジクロロジフェニルメタン

表 2 つづき(2)

実施例 比較例	番号	比較例 9	比較例 10	比較例 11	実施例 5	比較例 12	実施例 6	比較例 13	実施例 7	比較例 14	実施例 8	比較例 15	実施例 9
使用エラストマー		BR-1	"	EP-2	"	EP-3	"	EP-4	"	EP-5	"	EP-6	"
使用モノマー減少剤化合物 (1)		—	DCDPH	—	DCDPH	—	DCDPH	—	DCDPH	—	DCDPH	—	DCDPH
使用量 (モル/wモル)		0	1.0	0	1.0	0	1.0	0	1.0	0	1.0	0	1.0
HDT (°C)		97	94	92	100	103	105	104	108	103	105	103	105
Tg (DMA) (°C)		151	150	141	151	154	156	155	158	155	159	154	156
ノッチ付アイゾット kg/cm ²													
23°C		47	36	43	42	49	49	49	49	46	46	46	46
0°C		37	9	35	33	42	42	43	44	42	42	39	38
-30°C		28	6	23	26	31	30	28	30	28	28	27	28
曲げモジュラス (kg/cm ²)		17600	17600	17600	17700	17600	18000	17800	17300	18000	18000	17900	18000
曲げ強度 (kg/cm ²)		661	766	640	651	652	644	650	643	652	653	636	657
残留モノマー (%)		1.4	1.0	2.7	1.1	1.2	0.8	1.3	0.9	1.4	0.9	1.6	0.8
使用モノマー		DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP

表 2 つづき(3)

実施例 比較例 } 番号	比較例 18	実施例 10	比較例 17	実施例 11	比較例 18	実施例 12	比較例 19	実施例 13	比較例 20	実施例 14	比較例 21	実施例 15
使用エラストマー	EP-7	"	EB-1	"	EB-2	"	EB-3	"	EP-1	"	"	"
使用モノマー減少剤化合物 (1)	—	DCDPH	—	DCDPH	—	DCDPH	—	DCDPH	—	DCDPH	—	DCDPH
使用量 (モル/wモル)	0	1.0	0	1.0	0	1.0	0	1.0	0	2.0	0	0.75
HDT (°C)	98	102	103	105	101	104	101	103	100	103	98	101
T _g (DMA) (°C)	149	153	158	158	158	156	155	158	150	151	137	140
ノッチ付アイゾット kg/cm/cm												
23°C	48	46	43	44	43	45	41	41	51	56	56	56
0°C	40	38	37	37	35	39	35	36	42	51	48	47
-30°C	25	28	28	28	28	28	28	27	33	31	28	28
曲げモジュラス (kg/cm ²)	17700	18000	16300	16000	16800	16900	16900	16700	17100	17600	17800	18400
曲げ強度 (kg/cm ²)	632	657	640	630	640	644	640	628	661	720	703	734
残留モノマー (%)	1.6	0.8	1.1	0.7	1.3	0.8	1.3	0.8	1.8	0.7	1.9	1.0
使用モノマー	DCP	"	"	"	"	"	"	"	DCP97.5 (3) ENB 2.5	"	DCP93.5 ENB 6.5	"

(3) エチリデンノルボルネン

表 2 つづき(4)

実施例 比較例 } 番号	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21
使用エラストマー	EP-1	"	"	"	"	"
使用モノマー減少剤化合物 (1)	(3) TCDBB	(4) HC-HX	(5) HC-PX	(6) IPC	(7) PC	(8) BZS
使用量 (モル/wモル)	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	1.0
HDT (°C)	103	103	102	101	101	101
T _g (DMA) (°C)	151	150	149	149	149	149
ノッチ付アイゾット kg/cm/cm						
23°C	51	59	50	49	50	52
0°C	44	44	44	43	42	43
-30°C	29	27	27	30	31	30
曲げモジュラス (kg/cm ²)	17100	17400	17300	17500	17000	17800
曲げ強度 (kg/cm ²)	620	640	650	640	630	660
残留モノマー (%)	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.2
使用モノマー	DCP97.5 ENB 2.5	"	"	"	"	"

(4) テトラクロロー-1,4-ジベンジルベンゼン

(5) m-ビス (トリクロロメチルベンゼン)

(6) p-ビス (トリクロロメチルベンゼン)

(7) イソフタル酸クロライド

(8) オキシ塩化リン

(9) ベンゼンスルホン酸クロライド

SBR、BRの如き、不飽和ゴムの場合には残留モノマー減少剤の添加によって残留モノマーは、減少しているが樹脂成型物がもろくなり耐衝撃強度が特に低温時に大きく損われていることが判る。(比較例1～5、7～10)

さらに、残留モノマー減少剤を適量加えた時は、わずかにHDTやT_gが向上するが(比較例2、3)、残留モノマー減少剤の添加量が多くなるとそれも、大きく低下することが判る。(比較例4、5)

それに対し、本発明の飽和ゴムとモノマー減少剤の組合せの場合は、残留モノマーの減少に加えて(一般に1%以下になる)、耐衝撃性には常温～低温でも影響がなく、かつ、一般にHDTもT_gも向上していることが判る。

また、残留モノマー減少剤を多く添加した場合でも、不飽和ゴムの場合のように、HDTやT_gの大幅な低下はなく、耐衝撃性は、常温付近ではむしろ向上し、残留モノマー減少剤が良好な可塑剤的に作用していることが判る。さらに本発明で

用いられる飽和系ゴムは、一般に不飽和系ゴムに比して、同じモノマーを用いた場合でも、HDTやT_gが向上しており、それが、残留モノマー減少剤の併用によって、耐衝撃性を犠牲にすることなくさらに向上することがわかる。

即ち、本発明の飽和系ゴムと残留モノマー減少剤との組合せによって、耐熱性の向上耐衝撃性の向上、残留モノマー減少による臭の減少という三つの重要課題の改良が実現することが判る。

特許出願人 帝人株式会社
代理人 弁理士 前田 純 博

